

# МЕЖЛАБОРАТОРНОЕ СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КЛАРКОВЫХ СОДЕРЖАНИЙ СЕРЕБРА В СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ СОСТАВА ГОРНЫХ ПОРОД АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ И АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДАМИ

А.И.Кузнецова, М.Г.Кажарская, О.В.Зарубина, Н.Л.Чумакова  
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН  
664033, Иркутск, Фаворского, 1А,  
kuznets@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 08 июля 2004 г.

Обеспечение критерия «прослеживаемости» при определении кларковых содержаний серебра в горных породах (0,0п-0,п мг/кг) встречает трудности из-за ограниченного числа аттестованных стандартных образцов состава. Для выбора серии стандартных образцов, обеспечивающих контроль градуировки при атомно-эмиссионном анализе, анализировали аттестованные стандартные образцы Геологической службы США и Китая и серию стандартных образцов Института геохимии СО РАН с предварительными оценками содержания серебра. В коллекцию был также включен сертифицированный стандартный образец состава базальта BCR-1. Одновременно выполнено межлабораторное сравнение результатов атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного методов, причем для последнего использовали две различные методики анализа. Эти исследования позволили предложить коллекцию доступных стандартных образцов Института геохимии СО РАН, обеспечивающую выполнение критерия «прослеживаемости». Показано, что результаты анализа этой коллекции, выполненные совместно с аттестованными и сертифицированным стандартным образцом BCR-1, удовлетворяют критерию правильности, используемому в Международной программе геохимического картирования для обеспечения согласованности результатов анализа.

**Кузнецова Альбина Ивановна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИГХ СО РАН.**

**Область научных интересов: спектральный анализ геохимических проб и контроль качества результатов.**

**Автор более 160 печатных работ, в их числе три монографии.**

**Кажарская Марина Геннадьевна- ведущий технолог.**

**Область научных интересов: атомно-абсорбционный анализ геохимических проб. Автор 7 публикаций.**

**Зарубина Ольга Васильевна – научный сотрудник Института геохимии СО РАН.**

**Область научных интересов: почвоведение, аналитическая химия объектов окружающей среды.**

**Автор 13 публикаций.**

**Чумакова Нина Львовна- кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИГХ СО РАН.**

**Область научных интересов: атомно-эмиссионный анализ в геохимии.**

**Автор 37 опубликованных работ.**

Серебро относится к числу элементов, являющихся трассерами многих геохимических процессов [1, 2]. Между тем, этот элемент рутинно не определяют в силикатных горных породах, так как серебро содержится в концентрациях ниже предела обнаружения многих аналитических методов. Кларки серебра соответствуют 0,0п-0,п мг/кг [3]. Кроме того, серебро присутствует в горных породах преимущественно в самородной форме, с чем связана неоднородность распределения и необходимость использовать большую аналитическую пробу для достоверной оценки содержания. Этим объясняются трудности, возникающие при аттестации стандартных образцов состава горных пород на содержание серебра. Во многих случаях приводят только предварительные данные из-за ограниченного числа полученных результатов и из-за широкого интервала представленных содержаний [4]. По этой же причине в Международной программе тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT, где участвующим лабораториям рекомендовано использовать рутинно применяемые методы анализа [5], ни для одного из 14-ти образцов горных пород разного состава, представленных до настоящего времени в Программе, не удалось получить оценки среднего содержания, хотя Программу выполняют восемь лет и в

ней участвуют большое число лабораторий мира.

### Методы определения серебра в горных породах

Серебро в горных породах определяют с использованием различных инструментальных методов анализа. Это атомно-абсорбционный с непламенной и пламенной атомизацией, нейтронно-активационный, масс-спектрометрический с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионный с дуговым возбуждением. Представление о применяемых в настоящее время

рутинных методах дает перечень методов, использованных при определении серебра в процессе выполнения GeoPT-7 (Табл. 1). Расхождение результатов разных методов в интервале 0,045-6 мг/кг, возможно, связано с недостаточными пределами обнаружения. Четыре лаборатории и три разных метода, в том числе лаборатории Института геохимии, представили содержания в интервале 0,045-0,08 мг/кг. Подчеркнем, что результаты двух методов Института в этом «глухом опыте» совпадают в пределах погрешности внутрилабораторной прецизионности.

Таблица 1

Методы анализа, использованные при определении серебра в гранат-биотитовом плагиигнейсе (GeoPT-7)

Метод анализа	Навеска, г	Способ разложения	Установлено, мг/кг
ИСП-МС	1,0	Сплавление с $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}$	0,8
	0,2	Микроволновое, $\text{HF-HNO}_3$	0,8
	0,35	Автоклавное разложение	0,3
ААА	0,3	Кислотное	0,3
	0,5	$\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$	0,045
	0,5	$\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$	0,08
	0,2	Прямой	0,071, ГЕОХИ
ЭТААА	0,4	$\text{HCl+H}_2\text{SO}_4\text{-HF}$ , сорбция, экстракция	0,4
ЭДС-РФА	0,5	Прямой	2,0
РФА	Не указана	Прямой	6,0
ИНАА	0,1	Прямой	0,045
АЗА	0,1	Прямой	0,09, ГЕОХИ

При анализе стандартных образцов для достижения низких пределов обнаружения в методах с «мокрой» химией используют сложные приемы предварительного обогащения. Так, в работе [6] при совместном определении Ag, Cd, Mo, Tl атомно-абсорбционным методом с пламенной атомизацией использована экстракция серебра органическим растворителем - метилизобутилкетон (МИБК) из 0,5 г пробы. Но и в этих условиях достигнутый предел обнаружения серебра - 0,2 мг/кг, был недостаточным для определения серебра в сериях стандартных образцов Геологической службы Японии и США (GSI и USGS) [6]

В работе Терашимы был использован метод Кастро [6] с некоторыми изменениями в процедурах разложения пробы и экстракции серебра [7]. Серебро определяли атомно-абсорбционным методом после экстракции в виде иодида с МИБК, но здесь указан существенно более низкий предел обнаружения -  $0,5 \cdot 10^{-3}$  мг/кг при использовании аналитической пробы 0,5 г. При аттестации

серии из пяти стандартных образцов горных пород Геологической службы Японии, предназначенной для контроля градуировки инструментальных методов анализа, использовали этот метод, и только для одного образца удалось указать предварительную оценку содержания [8].

Сложные приемы предварительной пробоподготовки (механо-химическая активация с предварительным сверхтонким измельчением) и различные схемы разложения применены при атомно-абсорбционном определении Au, Ag и платиноидов в геологических пробах атомно-абсорбционным методом [9]. Получен предел обнаружения серебра 0,1-0,2 мг/кг для аналитической пробы 0,5 г.

Нейтронно-активационный анализ был применен для определения серебра в серии стандартных образцов горных пород разного состава [10]. Это прямой метод, результаты измерений не зависят от возможной неполноты разложения, как это имеет место при использовании методов с «мокрой» химией (ААА, ИСП-МС), и практически

не подвержен матричному влиянию. Недостатком его при определении серебра является ограниченный размер аналитической пробы. В цитируемой работе она составляет 0,15 г. Предел обнаружения составляет 0,05 мг/кг и относительное стандартное отклонение для концентраций 0,045 и 0,13 мг/кг – 26 и 13 % соответственно.

В Институте геохимии СО РАН при определении серебра используют два метода анализа: атомно-эмиссионный и атомно-абсорбционный [11, 12]. Методики применяют длительное время, они имеют надежно установленные метрологические характеристики и аттестованы внешними организациями. Постоянно выполняется межлабораторный контроль результатов.

В АА-методике серебро определяется способом печь-пламя. Навеску пробы без предварительной подготовки помещают в графитовую печь, изготовленную в виде стержня с канавкой. Печь вводят под просвечивающий пучок атомно-абсорбционного спектрометра и нагревают. Для расчета используют площадь аналитического сигнала.

В АЭ-методе достаточно низкий предел обнаружения достигается применением фракционирования и разделением во времени испарения марганца и серебра, что позволяет устранить наложение линии Mn 328,76 нм на регистрируемую аналитическую линию Ag 328,07 нм и контролировать наложение по линии Mn 327,85. Градуировку осуществляют по образцам сравнения, приготовленным введением оксида серебра в природный кварц. Содержание серебра в кварце (0,01 мг/кг) определено методом добавок.

Таким образом, оба метода являются «прямыми», т.е. пробу не подвергают разложению, что определенно является их преимуществом. Пределы обнаружения АЭ- и АА-методик составляют соответственно 0,02 и 0,005 мг/кг.

Недостаток обоих методов связан, прежде всего, с ограниченным размером аналитической пробы (~0,1 г для АЭ, ~0,2 г для АА). Он проявляется в дополнительном ухудшении внутрилабораторной прецизионности результатов измерений, выполняемых в области предела обнаружения. Внутрилабораторная прецизионность характеризуется относительным стандартным отклонением 0,40-0,50.

Влияние неоднородности было подтверждено в специальном исследовании [13]. Было показано, что относительное стандартное отклонение, характеризующее внутрилабораторную прецизионность результатов АЭ-анализа для большой группы элементов в горных породах не превы-

шает 0,10-0,15, тогда как общая погрешность, обусловленная неоднородностью и прецизионностью, может превышать 0,5. Серебро, наряду с V, Cr, B, Mo, Sn, относится к числу элементов, для которых установлено наибольшее влияние неоднородности.

Задача настоящей работы состояла в анализе данных для существующих аттестованных стандартных образцов состава горных пород и в выборе серии стандартов, которые могли бы быть рекомендованы для контроля градуировки в атомно-эмиссионном анализе. Для этого мы рассмотрели опубликованные данные о содержании серебра в стандартных образцах и выполнили межлабораторное сравнение результатов методов, применяемых в Институте геохимии СО РАН. Для некоторых стандартных образцов Г.А. Валл (Институт ВостСибНИИГИМС) были выполнены контрольные определения экстракционным АА-методом с экстракцией серебра из 4 г аналитической пробы [19].

#### **Анализ данных о содержании серебра в стандартных образцах горных пород Геологических служб США и Китая**

В табл.2 приведены результаты определения серебра АЭ- и АА- методами анализа, полученные в Институте геохимии СО РАН, в сравнении с аттестованными и предварительными значениями в [4] и с результатами, опубликованными в [7]. Здесь же приведены наши ранее неопубликованные результаты для базальта BCR-1 и серии аттестованных стандартных образцов Геологической службы Китая. Подчеркнем, что сертифицированное содержание серебра в BCR-1 установлено с использованием абсолютного масс-спектрометрического метода с изотопным разбавлением [4].

Как следует из представленных данных, результаты АЭ-метода для всех аттестованных образцов США соответствуют аттестованным значениям. Исключение составляет кварцевый латит QLO-1, для которого результат атомно-эмиссионного метода в два раза выше результата Терашимы [7] и аттестованного значения, но совпадает в пределах внутрилабораторной прецизионности с результатом атомно-абсорбционного метода. Обращаем внимание на данные для серии стандартных образцов GXR-1-6. Результаты атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа стандартных образцов с содержанием серебра выше 0,05 мг/кг совпадают с рекомендованными для всех образцов GXR, кроме почвы GXR-6. Мы предполагаем неправильную предварительную оценку в [4].

Таблица 2

Содержание серебра (мг/кг) в стандартных образцах горных пород (СО) Геологических служб США и Китая, установленное разными методами анализа

СО	Состав	[4]	АА [7]	АЭ[14,15]	ААА**
Геологическая служба США					
BCR-1	Базальт	0,027*	-	0,04±0,01	-
BHVO-1	Базальт	0,055*	0,056±0,002	0,054±0,004	-
MAG-1	Морской осадок	0,08*	0,071±0,004	0,098±0,020	-
QLO-1	Кв.латит	0,064*	0,062±0,003	0,12±0,01	0,095
RGM-1	Риолит	0,108*	0,101±0,003	0,12±0,05	0,15
SCO-1	Сланец	0,134	0,136±0,01	0,16±0,02	-
SGR-1	Сланец	-	0,204±0,013	0,22±0,03	-
STM-1	Сиенит	0,079*	0,079±0,003	0,073±0,007	0,063
GXR-1	Джаспероид	31	33,6±0,34	26±3	-
GXR-2	Почва	17	16,95±0,13	19±2	17
GXR-3	Осадок	2,4	0,059±0,003	1,7±0,7	-
GXR-4	Медн.руда	4	3,6±0,06	3,8±1	-
GXR-5	Почва	1,4	0,74±0,034	0,9±0,1	1,0
GXR-6	Почва	1,3	0,298±0,007	0,26±0,01	0,42
Геологическая служба Китая					
				АЭА(n=7)	ААА (n=2)
GSR-1	Гранит	0,033*		0,03±0,01	0,004
GSR-2	Андезит	0,071*		0,06±0,02	0,053
GSR-3	Базальт	0,040*		0,046±0,015	0,013
GSR-4	Песчаник	0,062*		0,05±0,01	0,086
GSR-5	Сланец	0,047*		0,055±0,015	0,032
GSR-6	Карбонатная порода	0,043*		0,04±0,01	0,041

\* - аттестованные содержания, остальные - предварительные оценки.

\*\* - Институт геохимии СО РАН, аналитик М.Г.Кажарская

Для кларковых содержаний серебра в серии GSR-1-6 аттестованных китайских образцов состава горных пород наши результаты, установленные АЭ-методом, соответствуют аттестованным с учетом стандартного отклонения внутрилабораторной прецизионности, но относительное стандартное отклонение может составлять 0,5. Результаты атомно-абсорбционного метода для биотитового гранита GSR-1 и оливинового базальта GSR-3 значимо ниже аттестованных значений.

#### Результаты участия аналитических лабораторий Института геохимии в определении серебра в Программе GeoPT

В течение всего времени выполнения Международной программы тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT Институт геохимии участвует в определении элементного состава предлагаемых образцов, в число определяемых элементов входит серебро [16]. На формальной

основе в Программу представляли результаты атомно-эмиссионного метода. Как было сказано, ни в одном из образцов Программы не была получена оценка среднего содержания серебра. Обсуждение всех представленных в Программе данных позволяет не только составить представление о рутинно применяемых методах определения серебра, как это сделано выше для GeoPT-7, но и рассмотреть интервал данных и сравнить результаты АЭ- и АА-методов, полученные в независимом контроле в Институте геохимии. В табл. 3 показано это сравнение, а также число и интервал содержаний, представленных участниками Программы. С учетом погрешности определения можно считать, что результаты АА- и АЭ-методов не расходятся для образцов GeoPT-1, 2, 3, 7, 8, 10, 13, 14 и расходятся для GeoPT- 4, 5, 6, 9, 11, 12. (долерит, андезит, микрогранит, сланец, серпентинит). Причем, многие результаты АА-метода в 3-5 раза ниже результатов АЭ-метода.

Таблица 3

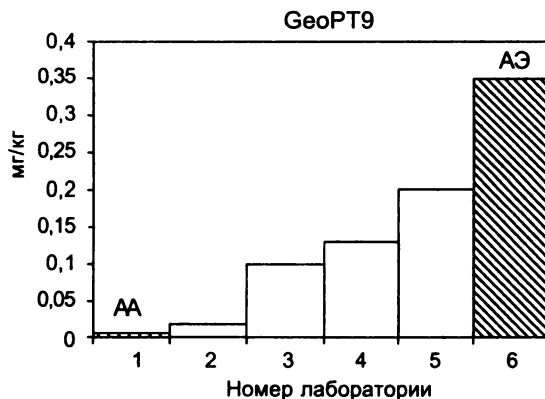
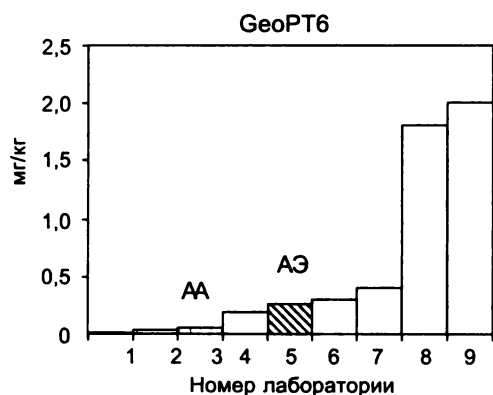
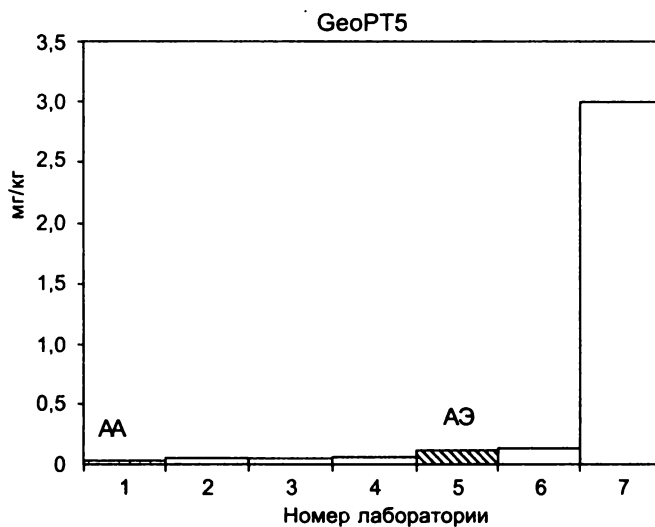
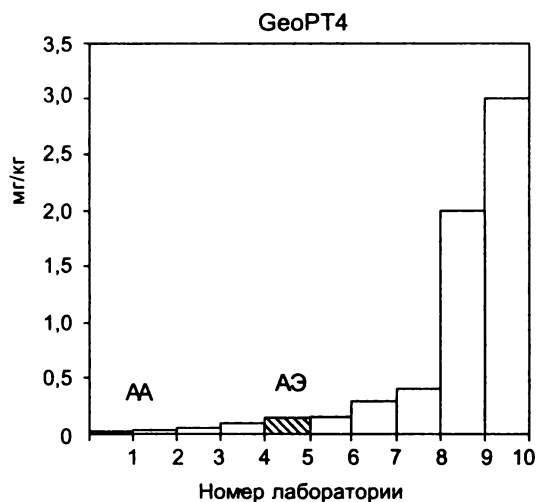
Содержание серебра (мг/кг) в породах GeoPT

Образец GeoPT	Состав породы	АЭА*	ААА*	Число и интервал результатов, представленных всеми участниками Программы
GEOPT-1	Гранит	0,09	0,09	3 (0,04-2,06)
GEOPT-2	Тuff	0,04	0,046	6 (0,03-3,2)
GEOPT-3	Гранит	0,06	0,063	4(0,04-4,2)
GEOPT-4	Долерит	0,15	0,029	10 (0,04-3,3))
GEOPT-5	Андезит	0,12	0,027	7 (0,044-3,0)
GEOPT-6	Микрогранит	0,27	0,054	9 (0,02-2,0)
GEOPT-7	Плагинейс	0,09	0,071	11(0,045-6,0)
GEOPT-8	Диорит	0,048	0,051	8(0,048-4,0)
GEOPT-9	Сланец	0,31	0,007	6 (0,02-0,35)
GEOPT-10	Морской грунт	0,35	0,16	6 (0,02-0,35)
GEOPT-11	Долерит	0,03	<0,005	6 (0,01-0,57)
GEOPT-12	Сerpентенит	0,08	0,016	4 (0,007-0,08)
GEOPT-13	Лесс	0,07	0,085	9 (0,04-3,25)
GEOPT-14	Гранит	0,17	0,22	6 (0,16-0,208)

\* - результаты Института геохимии СО РАН.

Результаты определения серебра в породах этих раундов показаны на рис. 1. Заметим, что гистограммы на рис. 1 свидетельствуют о тенден-

ции завышения содержаний, что может быть связано с недостаточно низкими пределами определения методов, представивших результаты.



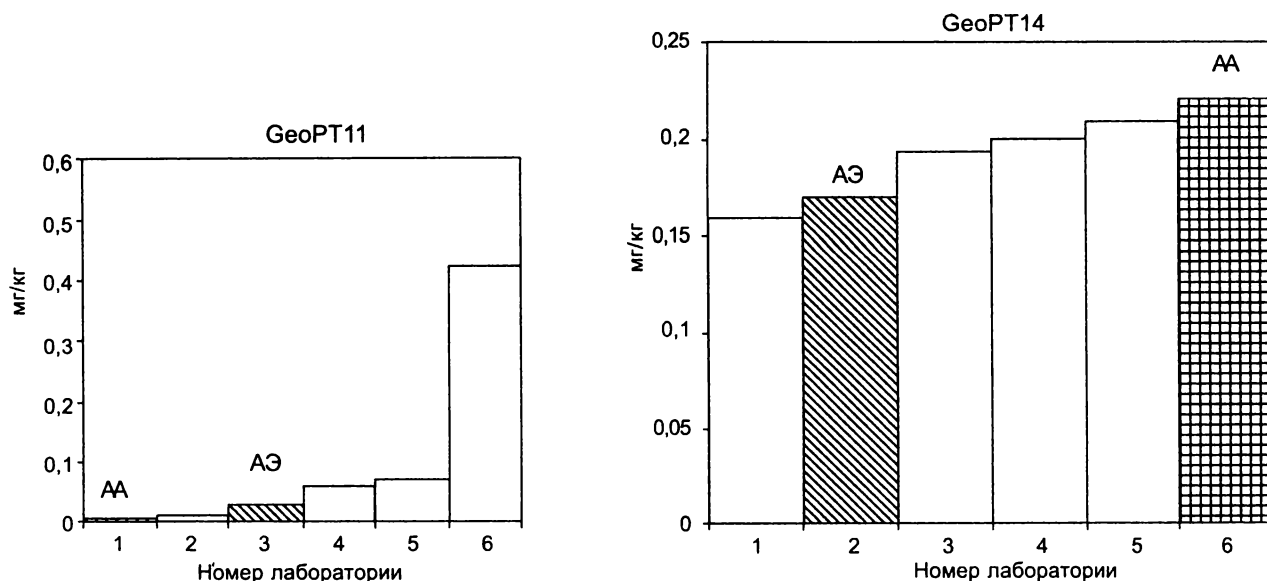


Рис.1. Результаты определения серебра, представленные лабораториями в разных раундах программы GeoPT. АЭ- и AA- результаты Института геохимии.

### Межлабораторное сравнение результатов определения серебра в стандартных образцах состава горных пород Института геохимии СО РАН

В табл. 4 приведены результаты определения серебра с использованием двух методов Института геохимии и результаты атомно-абсорбционного анализа, выполненного Г.А.Валл в Институте ВостСибНИИГМС. Результаты АЭ- и AA-методов получены в Институте геохимии в процессе аттестации указанных стандартных образцов. Из приведенного перечня образцов только для трех установлены аттестованные значения, для остальных указаны предварительные оценки.

Таблица 4

Сравнение результатов определения серебра атомно-эмиссионным и атомно-абсорбционным методами в стандартных образцах горных пород Института геохимии СО РАН, мг/кг

СО	[4, 17, 18]	АЭА (n=6-20)	ААА**	ААА*** (n=3-13)
СГ-1А	0,1±0,05*	010±0,02	0,068	0,09±0,04
СГ-2	0,04	0,02±0,01	0,010	0,033±0,022
СГ-3	0,06	0,047±0,018		0,043±0,014
СГД-2	0,09	0,12±0,03	0,063	0,056±0,030
СТ-2	0,05	0,04±0,01		0,057±0,032
СТ-1А	0,1	0,12±0,03		0,073±0,032
ССВ-1	0,03	0,036±0,02	0,016	0,013
СКД-1	0,075	0,10±0,03	0,059	0,081±0,014
СЧС-1	0,10±0,02*	0,23±0,05		0,14±0,16 (20)
СЛГ-1	0,47±0,08*	0,42±0,39		0,75±0,74 (20)

\* - аттестованные стандартные образцы

\*\* - ВостСибНИИГМС, аналитик Г.А.Валл.

\*\*\* - Институт геохимии СО РАН, аналитик М.Г.Кажарская

Условия аттестации описаны в соответствующих отчетах и публикациях [17, 18]. Наиболее подробно они описаны для стандартных образцов СЧС-1 (Руда Сухого лога) и СЛГ-1 (Черный сланец). При межлабораторном эксперименте для них были получены сравнительно большие выборки результатов (34-38), в отличие от числа результатов для более ранних по времени изготовления стандартных образцов, например, СКД-1 и ССВ-1 с предварительными оценками содержания серебра по 11-ти результатам. Особенно важно, что в межлабораторном эксперименте для СЧС-1 и СЛГ-1 участвовало большее число методов и лабораторий, в том числе и лабораторий, аккредитованных на анализ благородных металлов и имеющих хорошую репутацию, тогда как для СКД-1 и ССВ-1 результаты, за исключением двух, получены атомно-эмиссионным методом. Тем не менее, представленные для СЧС-1 и СЛГ-1 содержания серебра различались в 50 раз для СЧС-1 и в 600 раз для СЛГ-1. Для этих стандартных образцов из 34-38 результатов в интервале 0,084 - 11,2 и 0,007 - 5,1 мг/кг соответственно для оценки аттестованного содержания было оставлено только половина - 17-15 результатов [18]. Для "очистки" выборки авторами отчета были использованы различные приемы, в том числе учитывалась репутация участников эксперимента, т.е. по существу была применена профессиональная экспертиза. Эти данные подтверждают сложность получения аттестованных оценок содержания серебра.

Результаты в табл. 4 прежде всего свидетельствуют о большой погрешности внутрилабораторной прецизионности измерений для методов,

применяемых в Институте геохимии. Относительное стандартное отклонение составляет от 0,20 до 0,53. Особенно стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности увеличивается для содержаний серебра, ниже 0,05 мг/кг, т.е. в области, близкой к пределу обнаружения методики атомно-эмиссионного анализа. Но и для результатов атомно-абсорбционного анализа стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленной при определении серебра в стандартных образцах СГ-1, СГ-2, СГ-3, СГД-2, СТ-2, СТ-1А, ССВ-1, СКД-1 соответствует указанному в методике (относительное стандартное отклонение 0,5), хотя для этого метода измерения выполнены для содержаний серебра, почти на порядок превышающих предел обнаружения (0,005 мг/кг). Мы считаем, что такая величина внутрилабораторной прецизионности обусловлена неоднородностью распределения серебра. Влияние неоднородности наглядно проявилось при анализе стандартных образцов руды Сухого лога СЧС-1 и черного сланца СЛГ-1. Для этих образцов каждым методом в Институте было выполнено по двадцать определений. Стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности оказалось сопоставимым с оценкой среднего содержания. Оно установлено для относительно высоких содержаний серебра, на порядок выше кларковых для горных пород. Особенно это относится к руде Сухого лога, где серебро может включаться в частицы золота.

Результаты трех методик в табл. 4 совпадают для большинства стандартных образцов с учетом внутрилабораторной прецизионности. В то же

время для некоторых образцов (СГД-2, ССВ-1) средние результаты атомно-абсорбционного метода ниже по сравнению с результатами атомно-эмиссионного метода. Такое же соотношение результатов двух методов было получено для некоторых образцов ГеоРТ (табл.3) и некоторых горных пород (гранит, базальт) в серии китайских стандартных образцов (табл.2). Причем, названные китайские стандартные образцы аттестованы, и результаты атомно-эмиссионного метода совпадают с аттестованными значениями.

В связи с этим, учитывая высокую погрешность внутрилабораторной прецизионности обоих методов, дополнительно было выполнено межлабораторное сравнение данных разных методов для серии стандартных образцов состава горных пород Геологической службы Японии. Предварительные оценки содержания серебра в этих образцах соответствуют кларковым (0,0п мг/кг) [4], что важно для контроля градуировки в этой области содержаний. Эти предварительные оценки совпадают с данными Терашимы [7] и, вероятно, последние и были приняты за основу этих оценок. Сравнительные результаты наших измерений для некоторых образцов этой серии представлены в табл.5. Результаты атомно-эмиссионного анализа совпадают с предварительными аттестационными оценками с учетом внутрилабораторной прецизионности. Число результатов АА-метода было ограничено из-за малой массы доступного вещества образцов, тем не менее, можно отметить тенденцию занижения результатов АА-метода, установленных методом «печь-пламя» для некоторых образцов (андезит, габбро).

Таблица 5

Сравнение результатов определения серебра атомно-эмиссионным и атомно-абсорбционным методами в стандартных образцах горных пород Геологической службы Японии, мг/кг

СО	[4]	АЭА, n=6	АА*	АА**
JA-2 Андезит	0,043	<0,02	0,026	0,013
JA-3 Андезит	0,084	0,08±0,03		
JB-1a Базальт	0,041	0,06±0,02		
JB-2 Базальт	0,072	0,07±0,02		0,067
JB-3 Базальт	0,075	0,07±0,02	0,030	0,038
JG-1a Гранодиорит	0,022	0,03±0,01	0,019	0,032
JG-3 Гранодиорит	0,028	0,045±0,016		
JGB-1 Габбро	0,024	0,04±0,01	0,021	0,013
JR-1 Риолит	0,031	0,04±0,01		

\* - ВостСибНИИГИМС, аналитик Г.А.Валл.

\*\* - Институт геохимии СО РАН, аналитик М.Г.Кажарская

По нашему предварительному предположению, более низкие содержания серебра в назван-

ных выше стандартных образцах (долерит, сланец, серпентинит, андезит, габбро), установлен-

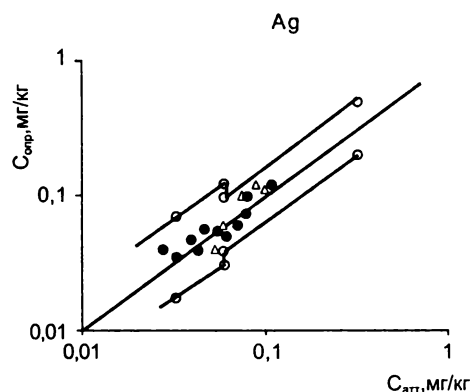
ные АА-методикой с атомизацией по способу "печь-пламя", могут быть обусловлены неполнотой испарения, связанной с влиянием состава:

### Заключение

Обеспечение правильности и «прослеживаемости» определения кларковых содержаний серебра в горных породах встречает трудности из-за отсутствия достаточного числа стандартных образцов с сертифицированными или аттестованными содержаниями серебра. Выполненные нами сопоставления результатов атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного методов с оценками содержания серебра (аттестованными или предварительными) для стандартных образцов разного состава позволили рекомендовать коллекцию стандартных образцов состава горных пород для контроля градуировки при определении серебра атомно-эмиссионным методом в области кларковых содержаний (0,01-0,1 мг/кг). В коллекцию входят аттестованные стандартные образцы состава горных пород Геологической службы США и Китая, а также стандартные образцы Института геохимии СО РАН СГ-1А (аттестованный) и СТ-2, СГД-2, СГ-3, СГ-2 (с предварительными оценками содержаний). Все стандартные образцы анализировали в единых условиях атомно-эмиссионного анализа, поэтому "прослеживаемость" результатов метода подтверждается согласием установленных средних содержаний серебра с сертифицированным значением в базальте BCR-1 и с аттестованными в других стандартных образцах.

Взаимная согласованность результатов АЭ-анализа с аттестованными значениями и предварительными оценками для стандартных образцов

разного состава показана на рис. 2. Результаты удовлетворяют критерию правильности, используемому в Международной программе глобального картирования для получения достоверных и сопоставимых данных [21].



**Рис.2.** Контроль результатов определения серебра атомно-эмиссионным методом в стандартных образцах состава горных пород Геологической службы США и Китая (● - BCR-1, BHVO-1, MAG-1, RGM-1, STM-1, серия GSR-1-6) и Института геохимии СО РАН (△ - СТ-2, СГД-2, СКД-1, СТ-1А, СГ-3, СГ-1А) с использованием критерия правильности Международной программы глобального картирования. Пояснения в тексте.

Согласно этому критерию, расхождение между логарифмами аттестованного и установленного содержаний ( $|\Delta \lg C| = |\lg C_{\text{атт}} - \lg C_{\text{сер}}|$ ) не должно превышать  $\pm 0,3$  или  $\pm 0,2$  для содержаний соответственно ниже или выше утроенного предела обнаружения методики анализа:  $|\Delta \lg C| \leq 0,3-0,2$ . Считаем, что стандартные образцы Института геохимии СО РАН СТ-2, СГД-2, СКД-1, СГ-1А, СГ-3, СТ-1А, наряду с указанными на рис.2 стандартными образцами других организаций, могут быть рекомендованы для контроля градуировки при определении кларковых содержаний серебра в горных породах.

### ЛИТЕРАТУРА

- Петрова З.И. Геохимия кварцитов и кварцито-сланцев Приольхонья и острова Ольхон (Западное Прибайкалье) / З.И.Петрова А.А.Конева, В.А.Макрыгина // Геохимия. 1995. №10. С.1448-1464.
- Potts P.J. A perspective on the evaluation of geo-analytical techniques for silicate rocks // Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 1998. № 22. С.57-68.
- Краткий справочник по геохимии. М.: 1977, Недра. 183 с.
- Govindaraju K. Compilation of working values and sample description for 383 Geostandards // Special issue of Geostandards Newsletter. 1994.
- Thompson M. GeoPT1. International Proficiency Test for Analytical Geochemistry Laboratories—Report on Round 1 (July 1996) / M.Thompson, P.J.Potts and P.C.Webb // Geostandards Newsletter. 1996. №20, P. 295-325.
- De Castro M.A. Application of an iodide extraction system for the determination of Ag, Cd, Mo and Tl in rocks by FAAS/ M.A De Castro, R.Bugagao, R.Ebarvia, N.Roque, I.and Rubeska // Geostandards Newsletter. 1988. №12. P.47-51.
- Terashima S. Determination of silver in seventy-three geochemical reference samples by atomic absorption spectrometry // Geostandards Newsletter. 1991. №15. P.195-198.
- Imai N. 1998 Compilation of Analytical Data for Five GSJ Geochemical Reference Samples: The «Instrumental Analysis Series» / N.Imai, S.Terashima, S.Itoh, A.Ando // Geostandards Newsletter. 1999. №22. P.223-250.
- Tsimbalist V.G. Observations on new approaches for the determination of platinum-group elements, gold and silver in different geochemical samples of Siberia and



the East. / V.G.Tsimbalist, G.N.Anoshin, V.N.Mitkin et al. // Geostandard Newsletter. 2000. 24. P.171-182.

10. Maghraoui M. EL Determination of forty four major and trace elements in GPMA magmatic rock reference materials using X-ray fluorescence spectrometry and instrumentalneutronn activation analysys / M.EL.Maghraoui, J.J.Joron, J.Etoubleau, P.Carbon and M.Treuil // Geostandard Newsletter. 1999. №23. P.59-68.

11. Кузнецова А.И. Выбор условий и оценка метрологических характеристик совместного определения Ag, B, Cu, Ga, Mo, Pb, Sn, Tl и Zn в геологических материалах методом атомно-эмиссионной спектрографии / А.И.Кузнецова, Н.Л.Чумакова // ЖАХ. 1988. Т.43. №12.С.2183-2190.

12. Свидетельство об аттестации МВИ, № 0,7-0,9. Восточно-Сибирский НИИ физико-технических и радиотехнических измерений. 1997.

13. Кузнецова А.И. Оценка влияния неоднородности минеральных проб на результаты атомно-эмиссионного анализа / А.И.Кузнецова, Н.Л.Чумакова // ЖАХ. 1990. Т.45, №2. С.301-308.

14. Kuznetsova Albina I. Determination of trace abundances of Ag, B, Ge, Mo, Sn, Tl, and W in geochemical reference samples by atomic emission spectrography/ Albina I. Kuznetsova and Nina L.Chumakova // Geostandard Newsletter.1989.V.13, №2. P.269-272.

15. Kuznetsova Albina I. Determination of «difficult» elements Ag, B, Ge, Mo, Sn, Tl, and W in geochemical reference samples and silicate rocks of the GeoPT profici-

ency testing series by DC Arc atomic emission spectrometry / Albina I. Kuznetsova and Nina L.Chumakova // Geostandard Newsletter. 2002. V.26, №3. P.307-310.

16. Кузнецова А.И. Оценка качества элементного анализа силикатных горных пород по результатам участия в Международной программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT / А.И.Кузнецова, Л.Л.Петров, А.Л.Финкельштейн, В.И.Меншиков // Аналитика и контроль. 2002. Т.6, №5. С.584-592.

17. Petrov L.L. New reference samples of magmatic rocks: Quarts diorite SKD-1 and viatonossite SSv-1 / L.L.Petrov, Yu.N.Komakov, L.A.Persikova et al. // Geostandard Newsletter.1996.22. P.95-132.

18. Петров Л.Л. и др. Отчет о научно-исследовательской работе «Разработка двух многоэлементных стандартных образцов состава горных пород черносланцевой формации с фоновыми содержаниями благородных металлов (сланец черный СЧС-1) и рудными концентрациями этих элементов (сланец черный СЛГ-1)». Институт Геохимии СО РАН, 2004.Иркутск.

19. Г.А.Валл и др. Инструкция N238-с «Экстракционное атомно-абсорбционное определение серебра О-изопропил-НО-метилтиокарбаматом». Методика 3-ей категории. ВИМС, НСАМ.1987.

20. Darnley A.E. et al. Recomendaiton for International Geochemical Mapping. Final report of IGCP Project, 259, Ottawa: Unesco Publishing. 1995. P.121.

\* \* \* \* \*

**INTERLABORATORY COMPARISON OF RESULTS OF DETERMINING CLARKE SILVER CONTENT IN REFERENCE SAMPLES OF ROCKS VIA ATOMIC-EMISSION AND ATOMIC-ABSORPTION METHODS**  
 A.I.Kuznetsova, M.G.Kagarskaiy, O.V.Zarubina, N.L.Chumakova

*The "traceability" criterion is hard to be ensured when determining clarke silver concentrations in rocks (0.0 n – 0.n mkg/kg) due to a limited number of certified reference samples of the composition. To select the series of reference samples ensuring the check of calibration in atomic-emission analysis we analyzed the certified reference samples of the Geological Surveys of USA and China and a series of reference samples developed at the Institute of Geochemistry SB RAS and Geological Survey of Japan which already had proposed silver contents. The collection also included the certified reference sample with the basalt composition (BCR-1). At the same time we compared the interlaboratory results from atomic-emission and atomic-absorption methods. Moreover, two different procedures have been applied for atomic-absorption method. Those investigations provided the collection of assessable reference samples created at the Institute of Geochemistry, SB RAS, meeting the "traceability" criterion. It is shown that the analytical results obtained for this collection, conducted jointly with certified reference sample BCR-1 meet the accuracy criterion, applied in the International program of geochemical mapping for ensuring the agreement of analytical results.*